

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
 (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004702035

WPI Acc No: 1986-205377/198632

X-ray opaque dental materials - contg. rare earth metal fluoride, used as fillings, cement, crown, bridge and prosthetic materials

Patent Assignee: ETAB DENTAIRE IVOCL (DENT-N)

Inventor: MICHL R; OTT G; RHEINBERGE W M

Number of Countries: 012 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 3502594	A	19860731	DE 3502594	A	19850126	198632	B
EP 189540	A	19860806	EP 85114812	A	19851121	198632	
AU 8551026	A	19860731				198637	
JP 61176508	A	19860808	JP 8612946	A	19860123	198638	
US 4629746	A	19861216	US 85747176	A	19850621	198701	
EP 189540	B	19900613				199024	
DE 3578120	G	19900719				199030	
JP 91017803	B	19910311	JP 8612946	A	19860123	199114	
CA 1283239	C	19910416				199120	

Priority Applications (No Type Date): DE 3502594 A 19850126

Cited Patents: A3...8802; DE 2458380; DE 2935810; EP 11735; No-SR.Pub

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3502594 A 10

EP 189540 A G

Designated States (Regional): AT CH DE FR GB IT LI SE

EP 189540 B

Designated States (Regional): AT CH DE FR GB IT LI SE

Abstract (Basic): DE 3502594 A

X-ray opaque dental materials comprise a polymerisable organic binder, one or more rare earth metal fluorides (I), and opt. other inorganic fillers.

USE/ADVANTAGE - The materials are useful as fillings, cements, crown and bridge materials and prostheses materials. Materials have good X-ray opacity, transparency, adhesivity and polishing. The material pref. contain 1-50 wt.% (I) and 5-84 wt.% of a silica filler (II), the total amt. of (I) and (II) being 6-85 wt.%. (I) is MF3, where M=Dy, Ho, Er, Tm, Lu or esp Yb, and has an ave. particle size of 5-7000 nm. (II) is ppted. or fumed silica with a BET surface area of 20-400 m<sup>2</sup>/g and an ave. particle size of 5-50 nm. (10pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 189540 B

Radiopaque dental material based on polymerisable organic binders and compounds of the rare earth metals, and also optionally further inorganic compounds as fillers, characterised in that it contains a fluoride of the rare earth metals (elements 57 to 71 of the periodic system of elements) or a mixture of these fluorides. (11pp)

Abstract (Equivalent): US 4629746 A

Improved radiopaque dental material compsns. comprise an organic matrix of a polymerisable vinyl cpd. inorganic filler, and a radiopaque component which comprises 1-50 wt.% of rare earth metal fluoride(s) whose metal has atomic number 57-71.

Pref. fluoride is ytterbium trifluoride. Filler is pptd. or pyrogenic silica with BET surface of 20-400 sq.m per g and particle size of 5-50 nm. Silica comprises 5-84 wt.% w.r.t. total wt. Fluoride is incorporated in powder form of size 5-700 nm. Vinyl cpd. comprises e.g. methyl methacrylate, isobutyl methacrylate, cyclohexyl

methacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, etc..

USE - For producing dentures, inlays and implants with high  
radiopacity and good transparency. (7pp)r

Derwent Class: A96; D21; E33

International Patent Class (Additional): A61K-006/08; C04B-035/00

(9) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(11) **DE 3502594 A1**

(5) Int. Cl. 4:

**A61K 6/08**

**DE 3502594 A1**

(21) Aktenzeichen: P 35 02 594.8  
(22) Anmeldetag: 26. 1. 85  
(23) Offenlegungstag: 31. 7. 86

**Behörden-eigentum**

(71) Anmelder:

Etablissement Dentaire Ivoclar, Schaan, LI

(74) Vertreter:

Frhr. von Uexküll, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Graf zu Stolberg-Wernigerode, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A., Dipl.-Ing.; von Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

(72) Erfinder:

Michl, Rudolf J., Dr., Schaan, LI; Rheinberger, Volker M., Dr., Vaduz, LI; Ott, Gilbert, Schaan, LI

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) **Röntgenopaker Dentalwerkstoff**

Ein röntgenopaker Dentalwerkstoff enthält neben polymerisierbaren organischen Bindemitteln ein Fluorid der Seltenen Erdmetalle bzw. Gemische derartiger Fluoride sowie ggf. weitere anorganische Verbindungen als Füllstoffe. Der Dentalwerkstoff ist als 1- oder 2-Komponentenfüllungsmaterial oder Dentalzement, als Kronen- und Brückenmaterial sowie zur Herstellung von künstlichen Zähnen, Inlays und Implantaten geeignet und zeichnet sich durch hohe Röntgenopazität bei gleichzeitig guter Transparenz aus.

**DE 3502594 A1**

Etablissement Dentaire  
Ivoclar

Januar 1985  
(21641)

FL-9494 Schaan/Liechtenstein

Röntgenopaker Dentalwerkstoff

Patentansprüche

1. Röntgenopaker Dentalwerkstoff auf Basis von polymerisierbaren organischen Bindemitteln und Verbindungen der Seltenen Erdmetalle sowie gegebenenfalls weiteren anorganischen Verbindungen als Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Fluorid der Seltenen Erdmetalle (Elemente 57 bis 71) des Periodensystems der Elemente) oder ein Gemisch dieser Fluoride enthält.
2. Dentalwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Fluorid der Elemente 66 bis 71 des Periodensystems enthält.
3. Dentalwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er Ytterbiumtrifluorid enthält.
4. Dentalwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er ein SE-Fluorid mit einer mittleren Primärteilchengröße von 5 bis 700 nm enthält.

5. Dentalwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er bezogen auf das Gesamtgewicht die SE-Fluoride in einer Menge von 1 bis 50 Gew.% enthält.
6. Dentalwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er als weiteren anorganischen Füllstoff gefällte oder pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von etwa 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g und einer mittleren Primärteilchengröße von etwa 5 bis 50 nm enthält.
7. Dentalwerkstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß er bezogen auf das Gesamtgewicht die Kieselsäure in einer Menge von etwa 5 bis 84 Gew.% enthält.
8. Dentalwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er bezogen auf das Gesamtgewicht die anorganischen Füllstoffe insgesamt in einer Menge von etwa 6 bis 85 Gew.% enthält.
9. Verwendung eines Dentalwerkstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 8 als 1- oder 2-Komponenten-Zahnfüllungsmaterial oder Dentalzement.
10. Verwendung eines Dentalwerkstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 8 als Kronen- und Brückenmaterial oder Zahnpfthesenmaterial.
11. Verwendung eines Dentalwerkstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von künstlichen Zähnen, Inlays, Implantaten und Zahnfertigteilen.

5 Die Erfindung betrifft röntgenopake Dentalwerkstoffe wie z.B. Füllungsmaterialien, Dentalzemente, Kronen- und Brückenmaterialien, Prothesenmaterialien sowie deren Verwendung zur Herstellung von künstlichen Zähnen, Inlays, Implantaten und Fertigteilen.

10

Aus der DE-OS 24 58 380 sind Zahnfüllmassen bekannt, die als röntgenopaken Füllstoff Oxide und/oder Carbonate von Lanthan, Hafnium, Strontium und/oder Tantal enthalten. Aus dieser Veröffentlichung geht ferner hervor, daß es bekannt 15 ist, daß Elemente mit hohem Atomgewicht Röntgenstrahlen stärker absorbieren. Ihrer Anwendbarkeit in der Umgebung des menschlichen Gewebes sind jedoch Grenzen gesetzt, da viele dieser schweren Elemente toxisch oder radioaktiv sind.

20

Aus der DE-OS 24 20 531 sind ebenfalls Zahnfüllmaterialien bekannt, die als röntgenstrahlenundurchlässiges Material Bariumsulfat, Tantal, Jodalphionsäure, Iopanionsäure oder Ipodoinsäure enthalten können. Ferner wird auf die übrigen 25 in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Auflage, Band 17, S. 130-141 beschriebenen röntgenstrahlen- undurchlässigen Materialien verwiesen.

In der EP-PS 11 735 werden Zahnfüllmassen beschrieben, die 30 als Röntgenkontrastmittel Verbindungen von Barium, Wismut, Lanthan, Thorium sowie Seltenen Erdmetallen (SE) enthalten. Vorzugsweise wird Bariumsulfat verwendet.

Aus anderen Veröffentlichungen ist bekannt, Methacrylat-  
teilchen aliphatische Halogenverbindungen wie z.B. Tetra-  
bromethan, Bromofrom, Ethyljodid, Jodbenzol etc. einzuver-  
leiben. Dies geschieht durch Suspensionspolymerisation  
5 eines Methacrylsäurealkylesters. Dabei kann zusätzlich zur  
Verstärkung der Röntgenopazität an den Perlen ein anhaftendes  
Pigment einer Schwermetallverbindung vorhanden sein.

Ferner werden in der Literatur Dentalwerkstoffe erwähnt,  
10 die z.B. Zinnverbindungen, Bariumgläser, Bariumsulfat etc.  
als röntgenopakes Mittel enthalten. Weiterhin wurden Glas-  
keramiken beschrieben, die Lanthan, Zirkonium, Strontium,  
Tantal oder Hafnium in Form ihrer Oxide, Carbonate oder  
15 Fluoride enthalten. In der DE-OS 29 35 810/ heißt es, daß  
zwar die Oxide der Seltenen Erden (Elemente 57 bis 71) als  
für Röntgenstrahlen undurchlässig vorgeschlagen wurden,  
wobei aber Probleme wegen unerwünschter Verfärbung auftau-  
chen.

20 Es wurde auch schon vorgeschlagen, als Füllstoff für einen  
Dentalwerkstoff Calcium-, Strontium-, Barium-, Lanthan-,  
SE-, Tantal- und/oder Hafniumaluminosilikat mit Zeolith-  
struktur zu verwenden.

25 Es sind ferner röntgenopake Füllungsmaterialien bekannt,  
deren Füllstoff aus einer Mischung von mikrofeinem Silcium-  
dioxid und röntgenopaken Gläsern besteht, wobei die Gläser  
eine mittlere Korngröße über 1  $\mu\text{m}$  aufweisen. Allen bis  
jetzt bekannten röntgenopaken mikrogefüllten Dentalwerk-  
stoffen haftet der Mangel an, daß die Röntgenopazität noch  
30 unbefriedigend ist. Ferner ist die Transparenz der bisherigen  
röntgenopaken mikrogefüllten Dentalwerkstoffen unbefriedigend und die Hochglanzpolierbarkeit nicht ausreichend.

35

Aufgabe der Erfindung ist deshalb die Schaffung eines mikrogefüllten Dentalwerkstoffes, der eine gute Röntgenopazität bei gleichzeitiger guter Transparenz aufweist, wobei die physikalischen Eigenschaften nicht verschlechtert werden, und der ein gutes Abrasionsverhalten bei gleichzeitiger guter Polierbarkeit auf Hochglanz besitzt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Dentalwerkstoff gemäß den Patentansprüchen 1 bis 8 sowie dessen Verwendung gemäß den Ansprüchen 9 bis 11.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß der Einsatz von Fluoriden der Seltenen Erdmetalle in Dentalwerkstoffen zu den vorstehend erwähnten vorteilhaften Eigenschaften führt. Es sind damit die Trifluoride der Elemente 57 bis 71 gemeint. Obwohl diese Fluoride als Verbindungen an sich bekannt sind, war es überraschend, daß sie gegenüber den Oxiden der Seltenen Erdmetalle eine wesentlich verbesserte Transparenz sowie ein gutes Löslichkeitsverhalten im Mund aufweisen. In der Literatur findet sich dazu kein Hinweis.

Insbesondere haben sich die Fluoride der Seltenen Erdmetalle mit den Ordnungszahlen 59 bis 71 als brauchbar erwiesen, wobei bevorzugte Verbindungen diejenigen der Elemente 66 bis 71 sind. Vorzugsweise wird Ytterbiumfluorid verwendet.

Die Fluoride der Seltenen Erdmetalle werden im allgemeinen als Pulver in den Dentalwerkstoff eingearbeitet. Die mittlere Korngröße der Primärteilchen kann dabei schwanken. Bei einem mikrogefüllten Zahnfüllungsmaterial liegt sie im Bereich von 5 bis 700, insbesondere 20 bis 500, vorzugsweise 50 bis 300 nm. Gegebenenfalls kann die mittlere Primärteilchengröße auch im Bereich von 700 nm bis 5 µm liegen.

Der Gehalt an SE-Fluoriden, bezogen auf das Gesamtgewicht, beträgt zwischen 1 und 50 %, insbesondere 5 bis 40 %; vorzugsweise liegt er zwischen 10 und 25 %. Er hängt insbesondere von der gewünschten Röntgenopazität bzw. 5 Transparenz ab. Es können auch Mischungen der SE-Fluoride verwendet werden.

10 Im Dentalwerkstoff sind üblicherweise noch andere, nicht röntgenopake, anorganische Bestandteile vorhanden. Als Füllstoffe eignen sich z.B. amorphe Kieselsäuren, insbesondere die pyrogene und gefällte Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von etwa 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g. Insbesondere werden pyrogene Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von 30 bis 300 m<sup>2</sup>/g und einer mittleren Korngröße der Primärteilchen von etwa 5 bis 50 nm verwendet, wobei speziell bevorzugte Materialien im Bereich zwischen 12 und 50 nm liegen. Kieselsäuren mit einer mittleren Primärteilchengröße von 50 bis 1000, vorzugsweise 100 bis 300 nm können jedoch ebenfalls Verwendung finden.

20 15 20 Die Menge der nicht röntgenopaken Füllstoffe im Dentalwerkstoff ist abhängig von der Menge der verwendeten SE-Fluoride und bewegt sich im allgemeinen im Bereich von 5 bis 84 %, insbesondere 10 bis 70 %, vorzugsweise 20 bis 50 %. Insgesamt beträgt der Gehalt an Füllstoffen (SE-Fluoriden und weiteren anorganischen Verbindungen) 6 bis 85, vorzugsweise 15 bis 85 und insbesondere 30 bis 85 Gew. %.

25 30 35 Die SE-Fluoride und insbesondere die zusätzlichen anorganischen Bestandteile des Dentalwerkstoffes können in üblicher Weise silanisiert sein, um den Verbund zwischen organischer Matrix und anorganischem Füllstoff zu verbessern. Als Haftvermittler eignet sich z.B.  $\gamma$ -Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan. Die Menge des eingesetzten Haftvermittlers richtet sich nach der Art des Füllstoffes und der gewünschten Viskosität des Dentalwerkstoffes.

Der Dentalwerkstoff muß ferner eine polymerisierbare Vinylverbindung enthalten. Insbesondere eignen sich hierfür monofunktionelle oder polyfunktionelle Methacrylate, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Als Beispiele für diese Verbindungen kommen Methylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldimethacrylat, Decandioldimethacrylat, Dodecandioldimethacrylat, Bisphenol-A-dimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, aber auch Bis-GMA sowie die Reaktionsprodukte aus Isocyanaten, insbesondere Di- und/oder Triisocyanaten und OH-gruppenhaltigen Methacrylaten in Frage. Beispiele dafür sind die Umsetzungsprodukte von 1 Mol Hexamethylendiisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat, von 1 Mol Tri(6-isocyanatoethyl)biuret mit 3 Mol Hydroxyethylmethacrylat und von 1 Mol Trimethylhexamethylendiisocyanat mit 2 Mol Hydroxyethylmethacrylat, die im folgenden als Urethandimethacrylat bezeichnet werden.

Der Anteil dieser meist langkettigen Verbindungen im Dentalwerkstoff bewegt sich zwischen 10 und 50 Gew. %. Im Prinzip kommen alle für einen Dentalwerkstoff brauchbaren Bindemittel in Frage.

Der Dentalwerkstoff kann je nach Art des verwendeten Katalysators heiß, kalt oder durch Photopolymerisation aushärtbar sein.

Als Katalysatoren für die Heißpolymerisation können die bekannten Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoctoat oder tert.-Butylperbenzoat eingesetzt werden, aber auch  $\alpha,\alpha'$ -Azo-bis-(isobutyroethylester), Benzpinakol und 2,2'-Dimethylbenzpinakol sind geeignet.

Als Katalysatoren für die Photopolymerisation können z.B. Benzophenon und seine Derivate sowie Benzoin und seine Derivate verwendet werden. Beispiele für bevorzugte Photosensibilisatoren sind die  $\alpha$ -Diketone wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Furil, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil. Campherchinon wird besonders bevorzugt verwendet. Die Verwendung der Photosensibilisatoren zusammen mit einem Reduktionsmittel wird bevorzugt. Beispiele für Reduktionsmittel sind Amine wie Cyanethylmethylanilin, Dimethylaminoethylmethacrylat, n-Butylamin, Triethylamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylanilin, N-Methyldiphenylamin und N,N-Dimethyl-sym.-xylidin.

Als Katalysatoren für die Kaltpolymerisation werden Radikale liefernde Systeme, z.B. Benzoyl- bzw. Lauroylperoxid zusammen mit Aminen wie N,N,-Dimethyl-sym.-xylidin oder N,N-Dimethyl-p-toluidin verwendet.

Die Menge dieser Katalysatoren im Dentalwerkstoff liegt üblicherweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%

Dem Dentalwerkstoff können ferner feinteilige Splitter- oder Perlpolymerate einverleibt werden, die Homo- oder Copolymeren der schon beschriebenen Vinylverbindungen sein können. Diese Homo- bzw. Copolymeren können ihrerseits mit den beschriebenen anorganischen Füllstoffen, auch den röntgenopaken, gefüllt sein. Es wird dazu auf die EP-PS 11 190 und die DE-PS 24 03 211 verwiesen. Ferner kann der Dentalwerkstoff die üblichen Pigmentierungsmittel und Stabilisatoren enthalten.

Vorzugsweise dient der erfindungsgemäße Dentalwerkstoff als Zahnfüllungsmaterial. Dabei soll der Zahnarzt beim Anfertigen von Röntgenbildern in die Lage versetzt werden, aufgrund der Röntgenopazität der Füllung festzustellen, ob sich Sekundärkaries gebildet hat oder nicht. Ein lichthär-

5 tendes, röntgenopakes Füllungsmaterial enthält z.B. als Bindemittel ein Urethandimethacrylat bzw. Bis-GMA, Triethylenglycoldimethacrylat als verdünnendes Monomer, SE-Fluorid, z.B. Ytterbiumtrifluorid, pyogene Kieselsäure mit einer mittleren Größe der Primärteilchen von 40 nm und einer BET-Oberfläche von  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , Campherchinon und N,N-Dimethyl-sym.-xylidin als Katalysator sowie Stabilisatoren und Farbpigmente.

10 15 Um den Füllungsgrad solcher Füllungsmaterialien zu erhöhen, ist es üblich, z.B. aus Bis-GMA, Triethylenglycoldimethacrylat, Ytterbiumfluorid und der pyrogenen Kieselsäure ein Copolymer herzustellen, dieses als Splitterpolymerisat zu vermahlen und dann in das Füllungsmaterial einzuarbeiten. Die Polymerisation nach dem Legen der Füllung geschieht mit einer handelsüblichen Halogenlampe.

20 25 Zahnfüllungsmaterialien werden auch als Zweikomponentenmaterialien hergestellt, die nach dem Anmischen kalt aushärteten. Die Zusammensetzung ist ähnlich wie bei den lichthärtenden Materialien, nur wird anstatt der Photokatalysatoren in die eine Paste z.B. Benzoylperoxid und in die andere Paste z.B. N,N-Dimethyl-p-toluidin eingemischt. Durch Vermischen etwa gleicher Teile der beiden Pasten erhält man ein Zahnfüllungsmaterial, welches in wenigen Minuten aushärtet.

30 35 Wenn man bei den letztgenannten Materialien das Amin wegläßt und als Katalysator z.B. nur Benzoylperoxid verwendet, erhält man einen heißhärtenden Dentalwerkstoff, der für die Herstellung eines Inlays bzw. von künstlichen Zähnen verwendet werden kann. Für die Herstellung eines Inlays wird von der Kavität im Munde ein Abdruck genommen und ein Gipsmodell hergestellt. In die Kavität des Gipsmodells wird die Paste eingebracht und das Ganze wird in einem Drucktopf unter Hitze polymerisiert. Das Inlay wird

entnommen, bearbeitet und dann im Munde des Patienten in die Kavität einzementiert.

Die Erfindung bezieht sich nicht nur auf den röntgenopaken 5 Dentalwerkstoff, sondern auch auf daraus hergestellte Fertigteile, z.B. künstliche Zähne, Schalen, Inlays etc. Sie wird anhand der nachfolgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

10

Es wurden Pasten folgender Zusammensetzung hergestellt.

X % G, SE-Fluorid

70-X % G  $\text{SiO}_2$  (Aerosil OX 50 der Degussa AG) - silanisiert 15 24 % G Urethandimethacrylat

5 % G Dekamethylendimethacrylat

1 % G Benzoylperoxid

Es wurden Prüfkörper von 1 mm x 1 mm x 12 mm für die 20 Transparenzmessung bzw. von 2 mm x 2 mm x 25 mm für die Messung der Röntgenopazität durch Polymerisation unter Druck bei 120°C hergestellt.

Die Transparenzmessung erfolgte mit der in Abb. 1 gezeigten 25 Transparenz-Prüfeinrichtung. Der Prüfkörper 9 befindet sich in einer mit Wasser 8 gefüllten Glasküvette 7, wobei dieser an der Küvettenwand anliegt, die gegen die Fotozelle 4 abschließt. Die Küvette ist von dem Sockel 1 umgeben. Die Fotozelle 4 ist über die Anschlüsse 5 mit einem Meßgerät verbunden. Die Null-Eichung des Meßgerätes 30 erfolgt automatisch ohne Licht (Lichtquelle 2 im Lampengehäuse 3 ausgeschaltet), während die 100 % Eichung ohne Prüfkörper mit Licht (eingeschaltete Lichtquelle 2) erfolgt. Die Lichtquelle wird durch einen 4-Volt-Trafo mit eingebautem Spannungsstabilisator über das Kabel 6 gespeist.

35

Die Messung der Röntgenopazität wurde folgendermaßen durchgeführt:

5 Es wurde ein Aluminiumstufenkeil (Reinheit > 99,5 %) mit einer Länge von 25 mm und einer Breite von 15 mm hergestellt, wobei Abstufungen von 1,2,3,4 und 5 mm vorhanden waren.

10 Ein Röntgenfilm (ISO 3665, Kodak, Ektaspeed/Phil-X-Film) wurde auf eine Bleiplatte (Dicke > 2,0 mm) gelegt. Der Prüfkörper und der Aluminiumstufenkeil wurden nebeneinander im Zentrum des Filmes plaziert. Anschließend wurde das Ganze mit einer Dentalröntgenlampe (70 kV Transdent D502 mit Tubus 6 cm Ø) bei 70 kVp aus einem Abstand von 100 mm 15 0,3 Sekunden lang bei 12 mA bestrahlt. Nach dem Entwickeln des Films wurde die durch den Prüfkörper hervorgerufene Schwärzung visuell mit derjenigen des Aluminiumprüfkörpers verglichen. Die Röntgenopazität RO in % Al errechnet sich:

$$20 RO = \frac{I_{Al}}{I_p} \cdot 100 \text{ (% Al)}$$

$I_p$  = Prüfkörperdicke

25  $I_{Al}$  = Dicke des Aluminiumkeils mit gleicher Schwärzung wie Prüfkörper

30 In der Tabelle I sind die Werte aufgetragen. Es zeigte sich, daß die Transparenz mit fallendem Prozentgehalt an SE-Fluorid zunimmt, während das umgekehrte für die Röntgenopazität gilt.

35 Tabelle II zeigt die Transparenz und Röntgenopazität in Abhängigkeit vom SE-Oxid-Gehalt.

TABELLE I

SE-F	% G in Paste	Transparenz in %	Röntgenopazität in % Al (visuell)
$\text{LaF}_3$	5	41	50
	10	--	--
	15	--	--
	20	23	175
$\text{CeF}_3$	5	38	75
	10	--	--
	15	--	--
	20	17	200
$\text{SmF}_3$	5	--	70
	10	--	--
	15	--	--
	20	29	175
$\text{GdF}_3$	5	48	70
	10	39	100
	15	33	150
	20	--	--
$\text{DyF}_3$	5	52	75
	10	40	100
	15	35	150
	20	30	200
$\text{ErF}_3$	5	70	75
	10	54	125
	15	46	150
	20	38	200
$\text{YbF}_3$	5	66	70
	10	53	125
	15	43	175
	20	31	225

-- Wert nicht gemessen

- 13 -

TABELLE II

Transparenz und Röntgenopazität in Abhängigkeit vom SE-Oxid-Gehalt

SE-Oxid	% G in Paste	Transparenz in %	Röntgenopazität in % Al
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	5 7,5 10 15 20	16 15 13 11 9	
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	5 7,5 10 15 20	18 18 11 8 8	
$\text{Er}_2\text{O}_3$	5 7,5 10 15 20	21 16 13 11 11	
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	5 7,5 10 15 20	21 17 14 13 11	75 100 150 200 225

Das Diagramm 1 zeigt die Transparenz in Abhängigkeit vom SE-Oxid- und Fluorid-Gehalt.

(X %  $SE_2O_3$  oder  $SEF_3$ , 70-X % Aerosil (OX 50) silanisiert,  
 5 24 % Urethandimethacrylat,  
 5 % Dekamethylendimethacrylat,  
 1 % Benzoylperoxid (50 %-ig in Phthalat).  
 10

Das Diagramm 2 zeigt die Transparenz von SE-Fluoriden nach ihrer Ordnungszahl im Dentalwerkstoff des Beispiels 1.

Beispiel 2

Es wurde ein erfindungsgemäßer Dentalwerkstoff folgender Zusammensetzung hergestellt:

15 20 % G Ytterbiumfluorid  
 50 % G silanisiertes, amorphes  $SiO_2$  (BET-Oberfläche 50  $m^2/g$ ;  
 Aerosil OX 50 der Degussa AG)  
 24 % G Urethandimethacrylat  
 20 5,3 % G Triethylengylcoldimethacrylat  
 0,1 % G Campherchinon  
 0,2 % G N,N-Dimethyl-sym.-xylidin  
 0,4 % G Farbpigmente und Stabilisatoren.  
 25

Die Komponenten wurden in einem Kneter homogen vermischt, wobei eine leichte Erwärmung dies erleichterte. Eine geeignete Beschichtung der Metallteile des Kneters verhinderte dabei einen Metallabrieb.

30 Die erhaltene Paste ist in hervorragender Weise als Zahnfüllungsmaterial geeignet. Sie härtet bei Bestrahlung mit Licht in kürzester Zeit aus. Sie kann z.B. in schwarzen Spritzen konfektioniert und gelagert werden. Die Röntgenopazität ist hervorragend, ebenso die zahnähnliche  
 35

Transparenz, die Hochglanzpolierbarkeit sowie das Löslichkeitsverhalten im Mund. Unter letzterer wird eine niedrige Löslichkeit der Füllstoffe bzw. der Füllung im Speichel verstanden.

5

Beispiel 3

Ein Zweikomponentenzahnfüllungsmaterial wurde wie folgt hergestellt:

		Peroxidpaste	Aminpaste
10	1. Bis-GMA	20,4 %	20,4 %
	2. Triethylengylcol-dimethacrylat	10,6 %	10,6 %
	3. Ytterbiumfluorid	15 %	15 %
15	4. Silanisiertes amorphes $\text{SiO}_2$		
	(BET 50 $\text{m}^2/\text{g}$ )	20 %	20 %
	5. Vorpolymerisat aus 1-4	32,6 %	32,7 %
20	6. Benzoylperoxid	1,3 %	--
	7. N,N-Diethanol-p-toluidin	--	1,2 %
	8. Farbpigmente und Stabilisatoren	0,1 %	0,1 %
25			

Das Vorpolymerisat No.5 besteht aus:

	20 % No. 3
	50 % No. 4
30	22 % No. 1
	8 % No. 2

Die Peroxidpaste und die Aminpaste wurden zu gleichen Teilen auf einem Anmischblock ca. 20 Sekunden lang mit einem Spatel gründlich vermischt. Die Paste war als Zahnfüllungsmaterial geeignet und besaß gute Röntgenopazität, Transparenz sowie

Hochglanzpolierbarkeit und zeigte ein gutes Löslichkeitsverhalten im Mund.

Beispiel 4

5

Ein erfindungsgemäßer Dentalwerkstoff wurde wie folgt hergestellt:

20 % Dysprosiumtrifluorid  
10 30 % Silanisierte amorphe Kieselsäure (BET 130 m<sup>2</sup>/g; Aerosil 130 der Degussa AG)  
17 % Bis-GMA  
15 % Triethylenglycoldimethacrylat  
17 % Urethandimethacrylat  
15 0,5 % Benzoylperoxid  
0,5 % Farbpigmente und Stabilisatoren.

Die Komponenten wurden in einem Kneiter homogen zu einer Paste vermischt. Diese Paste konnte zur Herstellung von Kunststoffinlays verwendet werden, ebenso können aus ihr künstliche Zähne hergestellt werden.

Auch hier waren die Röntgenopazität, die Transparenz, das Löslichkeitsverhalten im Mund sowie die sonstigen physikalischen Eigenschaften ausgezeichnet.

ugs/Lsch

30

-17-

- Leerseite -

- 19 -

Nummer:

Int. Cl. 4

**Anmeldetag:**

## Offenlegungstag:

35 02 594

A 61 K 6/08

26. Januar 1985

31. Juli 1986

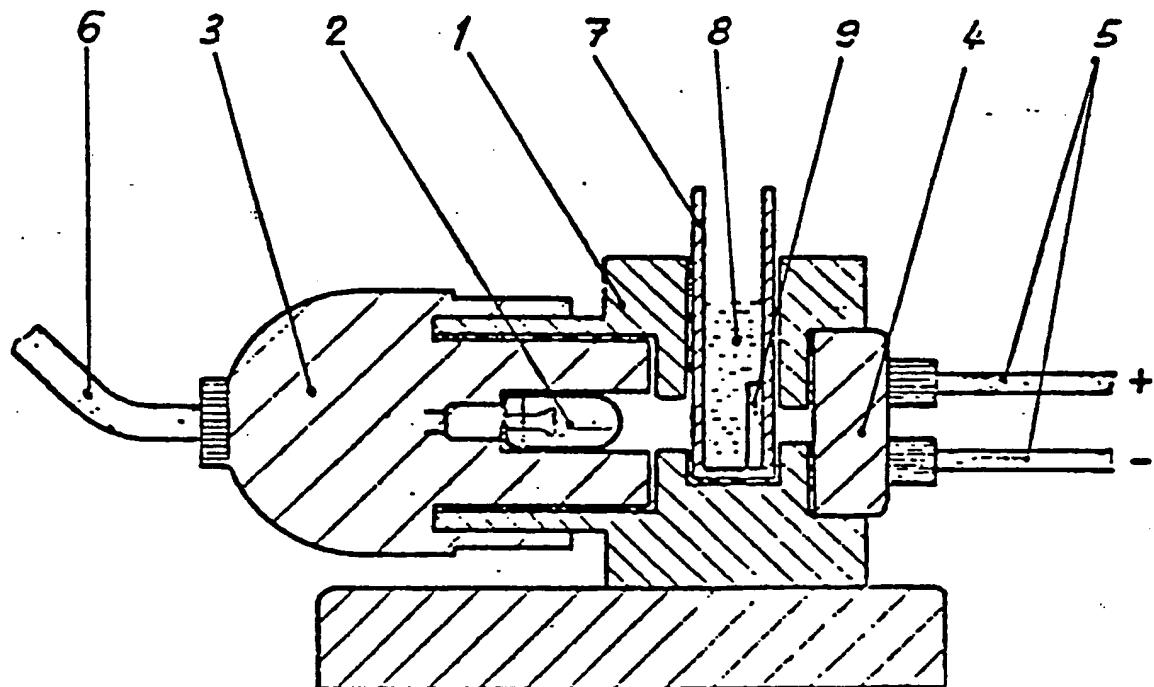


ABB. 1

3502594

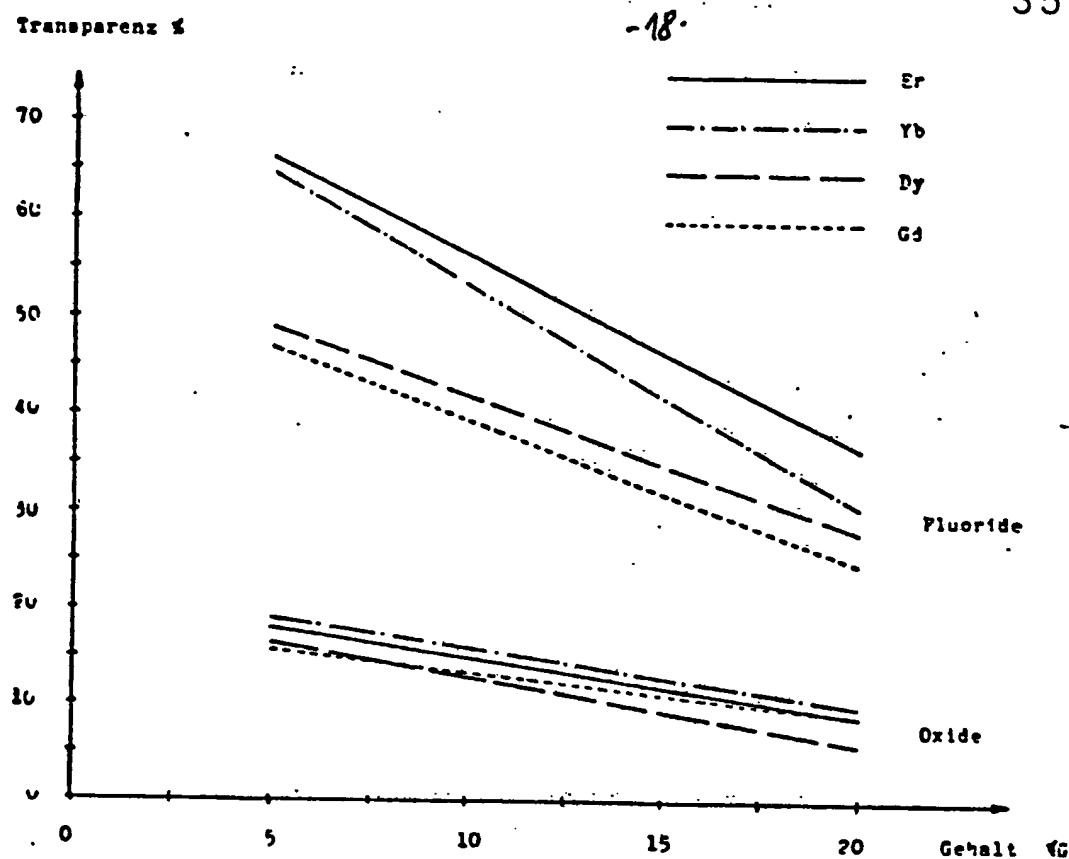


Diagramm 1

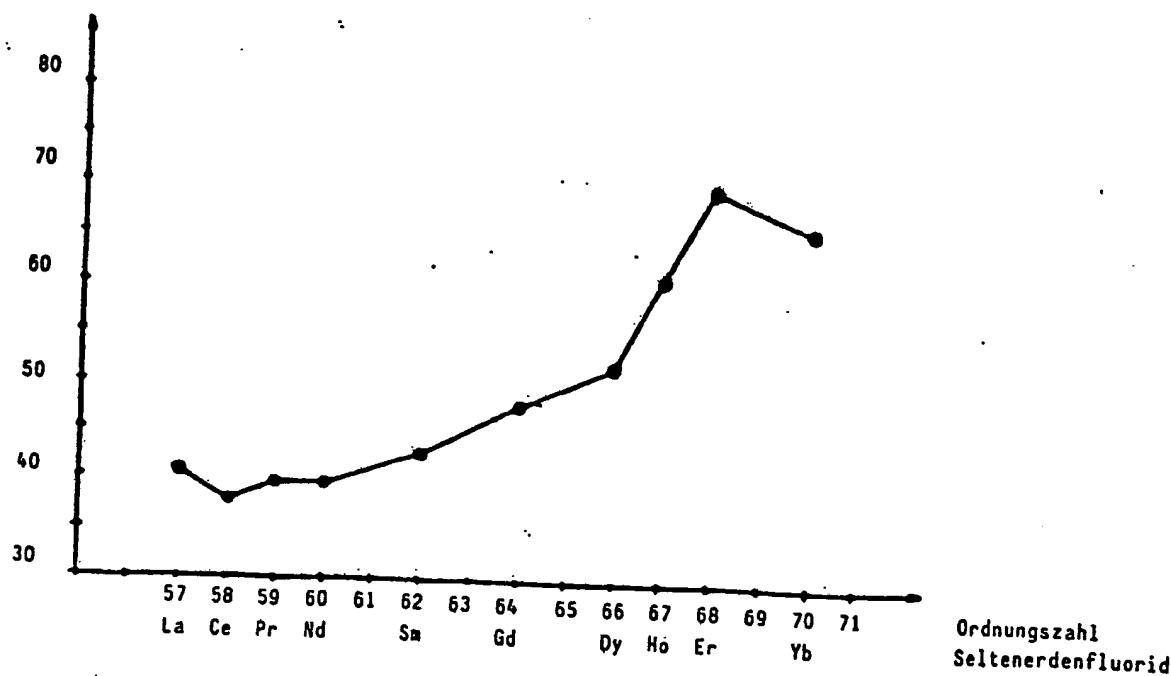


Diagramm 2